1 8. 06. 03





Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 28 938.7

Anmeldetag:

28. Juni 2002

Anmelder/Inhaber:

Philips Intellectual Property & Standards GmbH,

Hamburg/DE

(vormals: Philips Corporate Intellectual Property

GmbH, Hamburg/DE)

Bezeichnung:

Elektrolumineszierende Vorrichtung mit Farbfilter

IPC:

H 01 L 51/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. April 2003 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident

Im Auftrag

Hote

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY



ZUSAMMENFASSUNG

Elektrolumineszierende Vorrichtung mit Farbfilter

Die Erfindung betrifft eine elektrolumineszierende Vorrichtung, welche ein Substrat (1), an das Substrat (1) angrenzend eine poröse Schicht (2), an die poröse Schicht (2) angrenzend einen Schichtkörper aus wenigstens einer ersten Elektrode (3), einer elektrolumineszierenden Schicht (4) und einer zweiten Elektrode (5) aufweist, wobei sich zumindest partiell in den Poren der porösen Schicht (2) ein farbiges Material, vorzugsweise eine Tinte, befindet. Die poröse Schicht (2) kann segmentiert sein und mehrere verschiedene farbige Materialien enthalten, so dass eine Schwarzmatrix-und/oder Farbfilterstruktur erhalten wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer elektrolumineszierenden Vorrichtung.

10

5

BESCHREIBUNG

5

Elektrolumineszierende Vorrichtung mit Farbfilter

Die Erfindung betrifft eine elektrolumineszierende Vorrichtung, welche ein Substrat und einen Schichtkörper aus wenigstens einer ersten Elektrode, einer elektrolumineszierenden Schicht und einer zweiten Elektrode aufweist.

Elektronisch angesteuerte Anzeigesysteme sind in verschiedenen Ausführungsformen auf der Basis verschiedener Prinzipien bekannt und weit verbreitet.

Ein Prinzip verwendet organische licht-emittierende Dioden, sogenannte OLEDs, als Lichtquelle. Organische licht-emittierende Dioden sind aus mehreren Funktionsschichten aufgebaut. In "Philips Journal of Research, 1998, 51, 467" ist ein typischer Aufbau einer OLED beschrieben. Ein typischer Aufbau umfasst eine Schicht ITO (Indium Tin Oxide) als transparente Elektrode (Anode), eine leitende Polymerschicht, eine elektrolumineszierende Schicht, d. h. eine Schicht aus einem lichtemittierenden Material, insbesondere aus einem lichtemittierenden Polymer, und eine Elektrode aus einem Metall, vorzugsweise ein Metall mit geringer Austrittsarbeit, (Kathode). Ein derartiger Aufbau ist üblicherweise auf einem Substrat, meist Glas, aufgebracht. Durch das Substrat erreicht das erzeugte Licht den Betrachter. Eine OLED mit einem lichtemittierenden Polymer in der elektrolumineszierenden Schicht wird auch als polyLED oder PLED bezeichnet.

Eine organische LED kann zur Verbesserung der Lichtauskopplung oder der Luminanz weitere funktionelle Schichten enthalten. Eine derartige LED ist beispielsweise in der US 2001/0019242 beschrieben. Eine funktionelle Schicht kann beispielsweise einen Farbfilter umfassen.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine verbesserte elektrolumineszierende Vorrichtung bereitzustellen, die eine hohe Lichtauskopplung und einen Farbfilter, der auf einfache und schnelle Weise hergestellt werden kann, aufweist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine elektrolumineszierende Vorrichtung, welche ein Substrat, an das Substrat angrenzend eine poröse Schicht, an die poröse Schicht angrenzend einen Schichtkörper aus wenigstens einer ersten Elektrode, einer elektrolumineszierenden Schicht und einer zweiten Elektrode aufweist, wobei sich zumindest partiell in den Poren der porösen Schicht ein farbiges Material befindet.

10

Die poröse Schicht verbessert die Lichtauskopplung aus der elektrolumineszierenden Vorrichtung, da sie einen niedrigen Brechungsindex aufweist und die interne Totalreflexion stört. Durch das Einbringen eines farbigen Materials in die Poren der porösen Schicht wird auf einfache Weise ein Farbfilter erhalten, der die Emissionsfarbe der elektrolumineszierenden Vorrichtung verändert und den Tageslichtkontrast verbessert. Vorteilhaft ist, dass zur Herstellung des Farbfilters keine weitere Schicht aufgebracht werden muss.

20

25

30

Durch die vorteilhafte Ausgestaltung gemäß Anspruch 2 können die Absorptionseigenschaften des farbigen Materials dem Emissionsspektrum des von der elektrolumineszierenden Schicht emittierten Lichtes angepasst werden.

Durch die vorteilhafte Ausgestaltungen gemäß der Ansprüche 3 bis 5 kann auf einfache Weise eine elektrolumineszierende Vorrichtung mit einer Schwarzmatrix- und/oder einer Farbfilterstruktur erhalten werden.

Die vorteilhafte Verwendung einer Tinte als farbiges Material gemäß Anspruch 6 ermöglicht ein einfaches und schnelles Einbringen des farbigen Materials in die Poren der porösen Schicht. Ein weiterer Vorteil ist, dass das farbige Material nachträglich in die poröse Schicht eingebracht werden kann. Dies ist sehr kosteneffizient und das

-3-

farbige Material kann je nach eingesetztem Schichtkörper dessen (Emissions)Eigenschaften angepasst werden.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer elektrolumineszierenden Vorrichtung, welche ein Substrat, an das Substrat angrenzend eine poröse
Schicht, an die poröse Schicht angrenzend einen Schichtkörper aus wenigstens einer
ersten Elektrode, einer elektrolumineszierenden Schicht und einer zweiten Elektrode
aufweist, wobei sich zumindest partiell in den Poren der porösen Schicht ein farbiges
Material befindet, bei dem das farbige Material mittels eines Tintenstrahldruckverfahrens in die poröse Schicht eingebracht wird.

Ein Tintenstrahldruckverfahren ermöglicht eine einfache, schnelle und preiswerte Herstellung eines Farbfilters. Insbesondere kann mit dem Verfahren auf einfache und schnelle Weise eine elektrolumineszierende Vorrichtung erhalten werden, die eine Schwarzmatrix und eine pixelförmige Farbfilterstruktur enthält.

Im folgenden soll anhand von zwei Figuren und einem Ausführungsbeispiel die Erfindung näher erläutert werden. Dabei zeigt

20 Fig. 1 im Querschnitt eine elektrolumineszierende Vorrichtung und

10

15

Fig. 2 eine segmentierte poröse Schicht mit farbigem Material in den Poren.

Gemäß Fig. 1 weist eine elektrolumineszierende Vorrichtung ein Substrat 1,

vorzugsweise eine transparente Glasplatte oder eine transparente Polymerfolie, auf. Auf dem Substrat 1 ist eine poröse Schicht 2 aufgebracht, welche transparent für das von der elektrolumineszierenden Vorrichtung emittierte Licht ist. Die poröse Schicht 2 weist einen niedrigen Brechungsindex auf und verbessert die Lichtauskopplung aus der elektrolumineszierenden Vorrichtung, in dem die interne Totalreflexion gestört wird.

30 Die Schichtdicke der porösen Schicht 2 beträgt vorzugsweise zwischen 1 und 10 μm.

Die Porengröße in der porösen Schicht 2 liegt im Nanometer-Bereich, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100 nm. Die poröse Schicht 2 ist vorzugsweise eine kolloidale Schicht, dass heißt sie wird aus Kolloiden bzw. einer kolloidalen Lösung hergestellt. Kolloide bzw. kolloidale Lösungen sind heterogene Stoffsysteme, die sehr kleine im Lichtmikroskop nicht mehr sichtbare Partikel enthalten, die in einem flüssigen oder gasförmigen Medium verteilt sind. Diese Partikel sind durch ein sehr großes Verhältnis von Oberfläche zu Masse charakterisiert. Eine kolloidale Schicht 2 besteht demnach aus den sehr kleinen Partikeln, welche eine Größe zwischen 1 nm und 400 nm aufweisen, einer kolloidalen Lösung. Alternativ kann die poröse Schicht 2 ein Aerogel enthalten.

An die poröse Schicht 2 grenzt ein Schichtkörper, welcher wenigstens eine erste, vorzugsweise transparente Elektrode 3, eine elektrolumineszierende Schicht 4 und eine zweite Elektrode 5 enthält. Die erste Elektrode 3 fungiert als Anode und die zweite Elektrode 5 fungiert als Kathode. Die Elektroden 3, 5 sind derart aufgebracht, dass sie ein zweidimensionales Array bilden.

10

15

20

Die erste Elektrode 3 kann beispielsweise p-dotiertes Silicium oder indium-dotiertes Zinnoxid (ITO) enthalten. Die zweite Elektrode 5 kann beispielsweise ein Metall wie Aluminium, Kupfer, Silber oder Gold, eine Legierung oder n-dotiertes Silicium enthalten. Es kann bevorzugt sein, dass die zweite Elektrode 5 zwei oder mehr leitfähige Schichten aufweist. Es kann insbesondere bevorzugt sein, dass die zweite Elektrode 5 eine erste Schicht aus einem Erdalkalimetall, wie beispielsweise Calcium oder Barium, und eine zweite Schicht aus Aluminium enthält.

Die elektrolumineszierende Schicht 4 enthält entweder ein licht-emittierendes Polymer oder kleine, organische Moleküle. Je nach Art des verwendeten Materials in der elektrolumineszierenden Schicht 4 werden die Vorrichtungen als LEPs (Light Emitting Polymers) bzw. auch als polyLEDs oder SMOLEDs (Small Molecule Organic Light Emitting Diodes) bezeichnet. Vorzugsweise enthält die elektrolumineszierende Schicht 4 ein lichtemittierendes Polymer. Als licht-emittierendes Polymer kann beispielsweise

- 5 -

Poly(p-Phenylenvinylen) (PPV), ein substituiertes PPV, wie zum Beispiels dialkoxysubstituiertes PPV oder ein dotiertes PPV verwendet werden.

Alternativ kann der Schichtkörper zusätzliche Schichten wie beispielsweise eine Löcher-transportierende Schicht und/oder eine Elektronen-transportierende Schicht aufweisen. Eine Löcher-transportierende Schicht ist zwischen der ersten Elektrode 3 und der elektrolumineszierenden Schicht 4 angeordnet. Eine Elektronen-transportierende Schicht befindet sich zwischen der zweiten Elektrode 5 und der elektrolumineszierenden Schicht 4. Beide Schichten enthalten vorzugsweise leitfähige Polymere.

10

15

Die elektrolumineszierende Schicht 4 kann in mehrere Farbpixel, welche Licht in den Farben Rot, Grün und Blau emittieren, unterteilt sein. Zur Erzeugung von farbigem Licht kann das Material in der elektrolumineszierende Schicht 4 mit fluoreszierenden Farbstoffen dotiert werden oder es wird ein entsprechend emittierendes Polymer als Material in der elektrolumineszierende Schicht 4 verwendet. In einer anderen Ausführungsform wird in der elektrolumineszierenden Schicht 4 ein Polymer verwendet, welches Licht in einem breiten Wellenlängenbereich emittiert und durch eine Farbfilterstruktur in der porösen Schicht 2 wird aus diesem Licht, Licht in einer der drei Grundfarben rot, grün oder blau erzeugt.

20

Bei Anlegen einer entsprechenden Spannung, typischerweise ein paar Volt, an die Elektroden 3, 5 werden positive und negative Ladungsträger injiziert, die zur elektrolumineszierenden Schicht 4 wandern, dort rekombinieren und dabei Licht erzeugen. Dieses Licht gelangt durch die erste, transparente Elektrode 3, die poröse Schicht 2 und das Substrat 1 zum Betrachter. Ist die elektrolumineszierende Schicht 4 mit fluoreszierenden Farbstoffen dotiert, so regt das durch die Elektron-Loch-Rekombination erzeugte Licht die Farbstoffe an, welche wiederum Licht in einer der drei Grundfarben emittieren.

In den Poren der porösen Schicht 2 ist zumindest partiell ein farbiges Material eingebracht. Farbig kann neben den üblichen Farben rot, gelb, grün, blau etc. in dieser Erfindung auch schwarz umfassen. Enthält die poröse Schicht 2 ein farbiges Material, so wird ein Farbfilter erhalten. Es kann bevorzugt sein, dass zwei oder mehr farbige Materialien in den Poren der porösen Schicht eingebracht sind. Dabei ist es vorteilhaft, dass, wie in Fig. 2 gezeigt, dadurch die poröse Schicht 2 in Segmente unterteilt wird und eine Farbfilterstruktur erhalten wird. Diese Segmente können beispielsweise die Form von Streifen und/oder Pixel auf weisen. Vorzugsweise weist die poröse Schicht 2 streifenförmige und pixelförmige Segmente auf, wobei es ganz besonders bevorzugt ist, dass die streifenförmigen Segmente durch ein schwarzes Material und die pixelförmigen Segmente jeweils durch rote, grüne oder blaue Materialien gebildet werden. In dieser Ausführungsform wird durch eine derartige Segmentierung in der porösen Schicht 2 eine Schwarzmatrixstruktur sowie eine Farbfilterstruktur enthalten. Die streifenförmigen Segmente weisen vorzugsweise eine Breite von 50 bis 100 μm auf. Ein pixelförmiges Segment weist bevorzugt eine Größe von 200 x 300 μm auf.

10

15

20

25

Es ist ganz besonders bevorzugt, dass das farbige Material eine Tinte ist. Eine geeignete Tinte enthält üblicherweise neben organischen Lösungsmitteln ein oder mehrere Bindemittel, Leitsalze, sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe. Teilweise kommen sie auch in wässriger Form zum Einsatz. Geeignete Tinten enthalten zusätzlich Pigmente oder Farbstoffe. Als Farbstoffe können beispielsweise C.I. Acid Red 118, C.I. Acid Red 254, C.I. Acid Green 25, C.I. Acid Blue 113, C.I. Acid Blue 185, C.I. Acid Blue 7, C.I. Acid Blue 7 oder C. I. Acid Black 194 verwendet werden. Als Pigmente können zum Beispiel C.I. Pigment Red 177, C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Green 36, C.I. Pigment Blue 209 oder C.I. Pigment Blue 16 verwendet werden. Die Menge an Farbstoff bzw. Pigment in der Tinte beträgt vorzugsweise zwischen 0.1 to 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Die Herstellung einer porösen Schicht 2, welche in den Poren ein oder mehrere farbige 30 Tinten enthält kann vorzugsweise mittels Tintenstrahldruckverfahren erfolgen. Das Tintenstrahldruckverfahren ("ink jet printing") ist eine bekannte Methode, mittels derer berührungsfrei verschiedene Substrate beschichtet werden können. Das Tintenstrahldruckverfahren wird beispielsweise zur Herstellung von Farbfiltern in Flüssigkristallbildschirmen verwendet.

5

Zunächst wird auf einem Substrat 1, beispielsweise mittels eines Sol-Gel-Prozeß oder eines Spincoating-Prozesses, eine poröse Schicht 2, beispielsweise aus SiO₂ oder einem Metalloxid, hergestellt. Ist die poröse Schicht 2 eine kolloidale Schicht wird beispielsweise zunächst eine wässrige, kolloidale Lösung hergestellt und anschließend wird diese Lösung mittels Spincoating auf das Substrat 1 aufgebracht. Nach Trocknung bei Temperaturen von 150 bis 180 °C wird eine transparente, fest auf dem Substrat 1 haftende poröse Schicht 2 erhalten.

10

15

20

Die Tinten werden direkt, beispielsweise in dem sich das Substrat 1 samt poröser Schicht 2 in einem Ink Jet Printer befindet, auf die poröse Schicht 2 aufgebracht. Durch Kapillarkräfte gelangt die Tinte zumindest partiell in die Poren der porösen Schicht 2. In Abhängigkeit von der Schichtdicke der porösen Schicht 2 und der Menge an Tinte, die während des Tintenstrahldruckverfahrens auf die poröse Schicht 2 aufgetragen wird, enthalten mehr oder weniger Poren der porösen Schicht 2 Tinte. Auch die Genauigkeit des Druckprozesses wird durch diese beiden Faktoren bestimmt. Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist, dass kein nachgeschalteter Trockenprozess nötig ist und so auf schnelle und preiswerte Weise eine farbige Tinte als farbiges Material in die Poren der porösen Schicht 2 eingebracht werden kann.

25

Soll die poröse Schicht 2 eine Schwarzmatrix- und einen Farbfilter bzw. eine Farbfilterstruktur aufweisen, wird vorzugsweise zunächst eine schwarze Tinte aufgebracht und zwar derart, dass die streifenförmigen Segmente ein Gitter ergeben. Anschließend wird die bzw. werden die farbigen Tinten aufgebracht.

8 -

Je nach Wellenlänge des von der elektrolumineszierenden Schicht 4 emittierten Lichtes und Verwendung der elektrolumineszierenden Vorrichtung, kann die poröse Schicht 2 ein, zwei oder drei verschiedene, farbige Materialien enthalten.

Obwohl die Erfindung nur für eine passive elektrolumineszierenden Vorrichtung beschrieben wurde, kann sie auch in einer aktiven elektrolumineszierenden Vorrichtung
verwendet werden. In einer aktiven elektrolumineszierenden Vorrichtung weist die erste
Elektrode eine Pixelstruktur auf und jede einzelne Pixelelektrode wird durch
mindestens zwei Dünnschichttransistoren und einen Kondensator angesteuert.

10

Im folgenden wird eine Ausführungsform der Erfindung erläutert, die eine beispielhafte Realisierungsmöglichkeit darstellt.

Ausführungsbeispiel

15

20

25

30

Eine wässrige, kolloidale Lösung aus SiO₂ mit einer Konzentration von 5 Gew.-% an SiO₂ wurde hergestellt, in dem eine kolloidale Lösung von SiO₂ mit einem Partikeldurchmesser von 50 nm (Levasil[©] VPAC 4056) mit deionisiertem Wasser verdünnt wurde. Die erhaltene wässrige, kolloidale Lösung wurde durch einen Membranfilter mit 5 μm Porengröße filtriert. Eine 1.1 mm dicke Glasplatte als Substrat 1 wurde in einen Spincoater gespannt und mit der wässrigen, kolloidalen Lösung aus SiO₂ beschichtet. Das Substrat 1 wurde dabei bei 200 U/min rotiert und die Lösung wurde während der Rotation mit einer Infrarotlampe getrocknet. Anschließend wurde das beschichtete Substrat 1 in einem Ofen einer Temperatur von 150 °C ausgesetzt. Die Schichtdicke der gut auf dem Substrat 1 haftenden, porösen Schicht 2 aus SiO₂ betrug 200 nm.

Das beschichtete Substrat 1 wurde in einen Ink-Jet-Printer getan und es wurde zunächst auf die poröse Schicht 2 schwarze Tinte aufgebracht und zwar derart, dass eine Schwarzmatrixstruktur erhalten wurde. Anschließend wurden nacheinander rote, blaue und grüne Tinten aufgebracht, so dass neben der Schwarzmatrixstruktur eine Farbfilterstruktur erhalten wurde.

Auf die poröse Schicht 2 wurde eine 100 nm dicke Schicht aus ITO als erste Elektrode 3 aufgebracht und strukturiert. Danach wurde zunächst eine 200 nm dicke Schicht aus Polyethylendioxythiophen (PDOT) als Löcher-leitende Schicht und anschließend eine 80 nm dicke elektrolumineszierende Schicht 4 aufgebracht. Die elektrolumineszierende Schicht 4 war in Farbpixel unterteilt, welche Licht in den Farben Rot, Grün und Blau emittierten. Die rot-emittierenden Farbpixel enthielten Poly[{9-ethyl-3,6-bis(2cyanovinylen)carbazolylen)}alt-co-[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen}], die blau-emittierenden Farbpixel enthielten Poly[9,9-dihexylfluorenyl-2,7-diyl] und die grün-emittierenden Farbpixel enthielten Poly[{9,9-dioctyl-2,7-divinylen-fluorenylen}alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen}]. Dabei lagen die rotemittierenden Farbpixel gegenüber den Bereiche der porösen Schicht 2, die eine rote Tinte in den Poren enthielten. Ebenso lagen die grün-emittierenden Farbpixel bzw. die blau-emittierenden Farbpixel gegenüber den Breichen der porösen Schicht 2 mit grüner Tinte bzw. mit blauer Tinte. Die streifenförmigen Segmente der porösen Schicht 2 mit schwarzer Tinte unterteilten die Pixel in Tripletts, die jeweils ein rotes, ein grünes und blaues Pixel aufwiesen. Auf die elektrolumineszierende Schicht 4 wurde die zweite Elektrode 5 aus einer 5 nm dicke Schicht aus Ba und einer 200 nm dicken Schicht aus Al aufgebracht.

20 Die erhaltene elektrolumineszierende Vorrichtung wies einen verbesserten Tageslichtkontrast und eine hohe spektrale Reinheit der Primärfarben auf.

10

15

PATENTANSPRÜCHE

10

- 1. Elektrolumineszierende Vorrichtung, welche ein Substrat (1), an das Substrat (!) angrenzend eine poröse Schicht (2), an die poröse Schicht (2) angrenzend einen Schichtkörper aus wenigstens einer ersten Elektrode (3), einer elektrolumineszierenden Schicht (4) und einer zweiten Elektrode (5) aufweist, wobei sich zumindest partiell in den Poren der porösen Schicht (2) ein farbiges Material befindet.
- Elektrolumineszierende Vorrichtung nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die poröse Schicht (2) wenigstens zwei farbige Materialien enthält.

3. Elektrolumineszierende Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse Schicht (2) segmentiert ist.

- 4. Elektrolumineszierende Vorrichtung nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die Segmente der porösen Schicht (2) unterschiedliche Formen haben.
 - 5. Elektrolumineszierende Vorrichtung nach Anspruch 4,
- 20 <u>dadurch gekennzeichnet</u>,
 dass die Segmente der porösen Schicht (2) die Form von Streifen und/oder Pixel haben.

6. Elektrolumineszierende Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass das farbige Material eine Tinte ist.

7. Verfahren zur Herstellung einer elektrolumineszierende Vorrichtung, welche ein Substrat (1), an das Substrat (1) angrenzend eine poröse Schicht (2), an die poröse Schicht (2) angrenzend einen Schichtkörper aus wenigstens einer ersten Elektrode (3), einer elektrolumineszierenden Schicht (4) und einer zweiten Elektrode (6) aufweist, wobei sich zumindest partiell in den Poren der porösen Schicht (2) ein farbiges Material befindet,

dadurch gekennzeichnet,

dass das farbige Material mittels eines Tintenstrahldruckverfahrens in die poröse Schicht (2) eingebracht wird.



